

(11)Publication number:

06-220147

(43) Date of publication of application: 09.08.1994

(51)Int.CI.

C08F299/02 CO8F 2/44 H01B 1/06 H01M 4/60 H01M 10/40

(21)Application number: 05-011494

(71)Applicant: YUASA CORP

(22)Date of filing:

27.01.1993

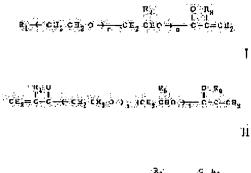
(72)Inventor: TAKEDA KAZUNARI

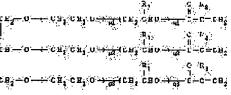
IDO SHUICHI

(54) ION-CONDUCTIVE POLYMERIC COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound capable of preventing micro-short- circuiting, excellent in liquid leakage resistance and mechanical characteristics and useful as separators, etc., of batteries or cells by including an ionic compound in a dissolved state and polymerizing a specific polymeric compound. CONSTITUTION: The objective polymeric compound comprises one or more ionic compounds such as LiClO4 or a quaternary ammonium salt in a dissolved state and is obtained polymerizing at least a polymeric compound expressed by formula III in the respective polymeric compounds expressed by formula I [R1 to R3 are H or ≥ 1 C lower alkyl; m is ≥ 1 ; n is ≥ 0 ; (n/m) is 0-5], formula II [R4 to R6 are R1; s is ≥ 3 ; t is ≥ 0 ; (t/s) is 0-5] and formula III (R7 and R8 are R1; p1 to p3 are ≥ 3 ; q1 to q3 are ≥ 0 ; (q1/p1), (q2/p2) and (q3/p3) are 0-5; (p1+q1), (p2+q2) and (p3+q3) are ≥ 10].





Ui

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3306150

[Date of registration]

10.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-220147

(43)公開日 平成6年(1994)8月9日

(51)Int.Cl. ⁵ C 0 8 F 299/02 2/44 H 0 1 B 1/06 H 0 1 M 4/60 10/40	識別記号 MRS MCP A	庁内整理番号 7442-4 J 7442-4 J 7244-5G	FΙ	技術表示箇所
24, 24	2		審査請求	未請求 請求項の数3 OL (全 8 頁)
(21)出願番号	特顯平5-11494		(71)出願人	000006688 株式会社ユアサコーポレーション
(22)出願日	平成 5年(1993) 1月27日		(72)発明者	大阪府高槻市城西町 6番 6号 武田 一成 大阪府高槻市城西町 6番 6号 株式会社ユ アサコーポレーション内
			(72)発明者	井土 秀一 大阪府高槻市城西町 6番 6号 株式会社ユ アサコーポレーション内
			(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 イオン伝導性高分子化合物

(57)【要約】

【目的】 イオン伝導性及び機械的特性が共に優れてい るイオン伝導性高分子化合物を提供することである。 【構成】 1種以上のイオン性化合物を溶解状態で含有 しており、所定の髙分子化合物を重合してなるものであ るととを特徴とするイオン伝導性髙分子化合物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1種以上のイオン性化合物を溶解状態で 含有しており、式(II)、式(II)、及び式(III)で示 される各高分子化合物の内の少なくとも式 (III)の高分米 * 子化合物を、重合してなるものであることを特徴とする イオン伝導性高分子化合物。

【化1】

$$R_{1} \leftarrow CH_{2}CH_{2}O \xrightarrow{m} (CH_{2}CHO \xrightarrow{n} C-C=CH_{2}$$
... (I)

(R₁、R₂、R₃は、水素、又は炭素数1以上の低級ア ※0~5の範囲にある整数である) ルキル基であり、m、nは、m≥1、n≥0、n/m=※

$$CH_2 = \overset{R_4}{C} - \overset{O}{C} + \overset{R_5}{C} + \overset{O}{C} + \overset{R_5}{C} + \overset{O}{C} + \overset{R_6}{C} + \overset{O}{C} + \overset{C}{C} +$$

... (11)

(R₄、R₅、R₆は、水素、又は炭素数1以上の低級ア ★0~5の範囲にある整数である) ルキル基であり、s、tは、 $s \ge 3$ 、 $t \ge 0$ 、t/s = 20 【化3】

$$\begin{array}{c} \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 - \mathsf{O} & \longleftarrow \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 \; \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 \; \mathsf{O} \xrightarrow{\mathsf{pl}} \; \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 \; \overset{\mathsf{R}}{\mathsf{C}}\,\mathsf{H} \mathsf{O} \xrightarrow{\mathsf{ql}} \overset{\mathsf{R}}{\mathsf{C}} - \overset{\mathsf{G}}{\mathsf{C}} = \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 \\ \\ \mathsf{C}\,\mathsf{H} & \longleftarrow \mathsf{O} & \longleftarrow \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 \; \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 \; \mathsf{O} \xrightarrow{\mathsf{pl}} \; \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 \; \overset{\mathsf{R}}{\mathsf{C}}\,\mathsf{H} \mathsf{O} \xrightarrow{\mathsf{ql}} \overset{\mathsf{G}}{\mathsf{C}} - \overset{\mathsf{R}}{\mathsf{C}} = \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 \\ \\ \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 - \mathsf{O} & \longleftarrow \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 \; \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 \; \mathsf{O} \xrightarrow{\mathsf{pl}} \; \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 \; \overset{\mathsf{R}}{\mathsf{C}}\,\mathsf{H} \mathsf{O} \xrightarrow{\mathsf{ql}} \overset{\mathsf{R}}{\mathsf{C}} \overset{\mathsf{G}}{\mathsf{H}} \overset{\mathsf{R}}{\mathsf{O}} \overset{\mathsf{R}}{\mathsf{R}} \overset{\mathsf{R}}{\mathsf{R}} \\ \\ \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 - \mathsf{O} & \longleftarrow \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 \; \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 \; \mathsf{O} \xrightarrow{\mathsf{pl}} \; \mathsf{C}\,\mathsf{H}_2 \; \overset{\mathsf{R}}{\mathsf{C}}\,\mathsf{H}_2 \; \overset{\mathsf{G}}{\mathsf{C}}\,\mathsf{H}_2 \overset{\mathsf{R}}{\mathsf{C}} \overset{\mathsf{G}}{\mathsf{H}}_2 \overset{\mathsf{G}}{\mathsf{C}} \overset{\mathsf{R}}{\mathsf{C}} \overset{\mathsf{R}}{\mathsf{C}} \overset{\mathsf{R}}{\mathsf{C}} \overset{\mathsf{G}}{\mathsf{C}} \overset{\mathsf{G}}{\mathsf{G}} \overset{\mathsf{G}}{\mathsf{G}} \overset{\mathsf{G}}{\mathsf{G}} \overset{\mathsf{G}}{\mathsf{G}} \overset{\mathsf{G}}{\mathsf{G}} \overset{\mathsf{G}}{\mathsf{G}} \overset{\mathsf{G}}{\mathsf{G}}$$

... (111)

(R, R, は、水素、又は炭素数1以上の低級アルキル 基であり、p1、p2、p3、q1、q2、q3は、p1≥3、p2≥ 3, $p3 \ge 3$, $q1 \ge 0$, $q2 \ge 0$, $q3 \ge 0$, $q1/p1 = 0 \sim$ 5, $q2/p2 = 0 \sim 5$, $q3/p3 = 0 \sim 5$, $p1+q1 \ge 10$, p2+q2≥10、p3+q3≥10である整数である)

を含有している請求項1記載のイオン伝導性高分子化合

【請求項3】 エチレンオキシド重合体及びエチレンオ キシドープロピレンオキシド重合体の少なくとも一方を 含有している請求項1記載のイオン伝導性高分子化合 物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、電池、電気二重層キャ

して有効に用いることができるイオン伝導性高分子化合 物に関するものである。

[0002]

【従来技術及びその問題点】最近のマイクロエレクトロ ニクス化においては、各種電子機器のメモリーバックア 【請求項2】 イオン性化合物を溶解可能な有機化合物 40 ップ用電源に代表されるように、電池の、電子機器内収 納、エレクトロニクス素子や回路との一体化が行なわれ ている。そのため、小型、軽量、薄型で、更には高エネ ルギー密度を有する電池が要望されている。一次電池の 分野では、既にリチウム電池などの小型、軽量の電池が 実用化されている。しかし、その用途分野は限られたも のであった。

【0003】一方、従来、電気化学反応を利用した電池 や、電池以外の電気化学デバイス、例えば電気二重層キ ャパシタ、エレクトロクロミック素子などの、電解質と パシタ、及びその他の電気化学デバイスの、構成材料と 50 しては、一般に、液体電解質、特に有機電解液にイオン 性化合物を溶解してなるものが用いられてきた。しかし、液体電解質を用いた場合には、部品外部への液漏れ、電極物質の溶出、揮発などが発生しやすいため、長期信頼性が劣ったり、封口工程で電解液が飛散したりすることが問題となっていた。そこで、これらの問題を解決する手段、即ち、耐漏液性、長期信頼性などを向上させる手段の一つとして、高いイオン伝導性を有するイオン伝導性高分子化合物が、報告され、更に研究が進められている。

【0004】現在研究されているイオン伝導性高分子化 10 合物は、エチレンオキシドを基本単位とするホモポリマー又はコポリマーの直鎖状高分子、網状架橋高分子又は 櫛型高分子などである。そして、低温でのイオン伝導度を上げることを目的として、網状架橋高分子又は櫛型高分子として結晶化を防ぐことが提案され、実施されている。特に、網状架橋高分子を用いたイオン伝導性高分子化合物は、機械的強度が大であり、且つ低温でのイオン 伝導度が良好であるため、有用である。

【0005】イオン伝導性高分子化合物を用いた電気化学セルについては、特許文献などに広く記載されており、その特許文献としては、例えば、アーマンド(Armand)らによる米国特許第4,303,748号(1981)、ノース(North)による米国特許第4,589,197号(1986)、フーパー(Hooper)らによる米国特許第4,547,440号(1985)などがある。これらのセルの特徴として挙げられるのが、ポリエーテル構造を有する高分子化合物中にイオン性化合物を溶解してなるイオン伝導性高分子化合物を用いた点である。

【0006】ところで、電気化学反応を利用した電池や電池以外の電気化学デバイスなどの、電解質として、イ 30 オン伝導性高分子化合物を用いるためには、高いイオン伝導性と機械的特性(機械的強度や柔軟性など)を併せ持つ必要がある。しかし、この特性は相反するものである。例えば、上記特許文献の多くでは、室温以下でのイオン伝導度が実用範囲以下であるために、主に昇温した状態で作動させている。そこで、イオン伝導度の向上を図る簡単な方法として、例えば、特開昭59-149601号、特開昭58-75779号、米国特許第4、792、504号などにおいて、イオン伝導性高分子化合物に有機溶媒(特に好ましくは、高誘電率有機溶媒)を 40添加して固体状態を保持する方法が提案されている。しかし、その方法では、イオン伝導度は確実に向上するが、機械的強度は著しく低下する。

【0007】また、イオン伝導性高分子化合物を電気化学デバイスの電解質として用いる場合には、内部抵抗を低くするために薄膜化することが必要となってくる。特に、薄型電池にとっては、重要である。イオン伝導性高分子化合物は、均一な薄膜を任意の形状に容易に加工することが可能であり、そのための方法も種々知られてい

る。例えば、イオン伝導性高分子化合物の溶液をキャストして、溶媒を蒸発、除去する方法、重合性モノマー又はマクロマーを基板上に塗布して、加熱重合する方法、活性光線の照射により硬化させる方法などがある。特に、活性光線の照射により硬化させる方法は、低温で短時間で処理することが可能であるため、作業性が向上するなどの長所を有する。

【0008】しかし、このような方法を用いると、均一 な薄膜化は可能ではあるが、実際にイオン伝導性高分子 化合物を電極間に積層して電池やエレクトロクロミック 素子などを組立てた際に、電解質層が圧縮変形によって 破損し、微短絡が生じることがあった。特に、イオン伝 導性高分子化合物の大面積化を図ると、微短絡は更に生 じやすかった。また、例えば、負極活物質としてリチウ ム金属を用いた電池の場合には、放電時にリチウム金属 がリチウムイオンとなって溶出し、負極の体積が減少す るとともに、正極中にリチウムイオンが取込まれること によって正極の体積が増加するが、このような変化に対 応できる特性が、イオン伝導性髙分子化合物には要求さ 20 れることとなる。従って、イオン伝導性高分子化合物を 均一に薄膜化するためには、その機械的強度の向上がイ オン伝導性(特に、室温以下でのイオン伝導度)と共に 重要である。

[0010]

【発明の目的】本発明は、上記のような現状に鑑みてなされたものであり、イオン伝導性及び機械的特性が共に優れているイオン伝導性高分子化合物を提供することを目的とするものである。

40 [0011]

【目的を達成するための手段】本発明のイオン伝導性高分子化合物は、 I 種以上のイオン性化合物を溶解状態で含有しており、式(I)、式(II)、及び式(III)で示される各高分子化合物の内の少なくとも式(III)の高分子化合物を、重合してなるものであることを特徴としている。

[0012]

【化4】

$$R_{1} \leftarrow CH_{2}CH_{2}O \xrightarrow{m} (CH_{2}CHO \xrightarrow{n} C-C=CH_{2}$$

$$\cdots (I)$$

(R₁、R₂、R₃は、水素、又は炭素数1以上の低級ア * [0013] ルキル基であり、m、nは、m≥1、n≥0、n/m= 【化5】 0~5の範囲にある整数である)

$$CH_{2} = \overset{R_{4}}{C} - \overset{O}{C} + \overset{C}{C} + \overset$$

(R, R, R, R, は、水素、又は炭素数1以上の低級ア **%**[0014] ルキル基であり、s、tは、s≥3、t≥0、t/s= 【化6】 0~5の範囲にある整数である)

$$\begin{array}{c} C H_{2} - O \longrightarrow C H_{2} C H_{2} O \xrightarrow{p_{1}} C H_{2} C HO \xrightarrow{q_{1}} C - C = C H_{2} \\ \\ C H \longrightarrow O \longrightarrow C H_{2} C H_{2} O \xrightarrow{p_{2}} C H_{2} C HO \xrightarrow{q_{2}} C - C = C H_{2} \\ \\ C H_{2} \longrightarrow O \longrightarrow C H_{2} C H_{2} O \xrightarrow{p_{3}} C H_{2} C HO \xrightarrow{q_{3}} C - C = C H_{2} \\ \\ C H_{2} \longrightarrow C \longrightarrow C H_{2} C H_{2} O \xrightarrow{p_{3}} C H_{2} C HO \xrightarrow{q_{3}} C - C = C H_{2} \\ \end{array}$$

... (111)

(R, R, は、水素、又は炭素数1以上の低級アルキル 基であり、p1、p2、p3、q1、q2、q3は、p1≥3、p2≥ 3, $p3 \ge 3$, $q1 \ge 0$, $q2 \ge 0$, $q3 \ge 0$, $q1/p1 = 0 \sim$ 5, $q2/p2 = 0 \sim 5$, $q3/p3 = 0 \sim 5$, $p1+q1 \ge 10$, p2+q2≥10、p3+q3≥10である整数である) 【0015】イオン性化合物としては、例えば、LiC 10, LiBF, LiAsF, LiPF, LiI, LiBr, Li, B1, Cl1, LiCF, SO, LiC F, CO, LiSCN, NaI, NaSCN, NaB r、NaClO4、KClO4、KSCNなどの、Li、 Na、又はKの1種を含む無機イオン塩、(CH,),N BF_{\bullet} , $(CH_{\bullet})_{\bullet}NBr_{\bullet}$, $(C_{\bullet}H_{\bullet})_{\bullet}NClO_{\bullet}$, $(C_1H_1)_1NI_1(C_1H_1)_1NBr_1(n-C_1H_1)$ $NCIO_{\bullet}$ $(n-C_{\bullet}H_{\bullet})$ NI $(C_{2}H_{5})$ N-maleate. (C, H₅), N-benzoate. (C,H,),N-phthalateなどの四級アンモ ニウム塩、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルス ルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチ 50 制限はないが、例えば、メチルエチルケトンやテトラヒ

ウムなどの有機イオン塩が挙げられる。これらのイオン 性化合物は、2種以上を併用してもよい。

【0016】イオン性化合物の配合割合は、上記高分子 化合物のエーテル結合酸素に対して、イオン性化合物が 0.0001から5.0モルの割合であり、特に0.0 05から2.0モルであることが好ましい。このイオン 性化合物の使用量があまり多すぎると、過剰のイオン性 40 化合物、例えば無機イオン塩が解離せず、単に混在する のみとなり、イオン伝導度を逆に低下させる結果とな る。また、イオン性化合物の適当な配合割合は、電極活 物質によって異なる。例えば、層状化合物のインターカ レーションを利用した電池においては、電解質のイオン 伝導度が最大となる付近が好ましく、ドーピング現象を 利用した導電性高分子を電極活物質として使用する電池 においては、充放電による電解質中のイオン濃度の変化 に対応し得る必要がある。

【0017】イオン性化合物の含有方法については特に

ドロフランなどの有機溶媒に溶解させて、上記高分子化 合物に均一に混合した後、有機溶媒を真空減圧により除 去する方法などが挙げられる。

【0018】また、上記イオン伝導性高分子化合物に、 イオン性化合物を溶解可能な有機化合物を含有させても よい。これによれば、イオン伝導性高分子化合物は、そ の基本骨格を変えることなく、イオン伝導度が著しく向

【0019】イオン性化合物を溶解可能な有機化合物と しては、プロビレンカーボネート、エチレンカーボネー 10 トなどの環状炭酸エステル; ァーブチロラクトンなどの 環状エステル; テトラヒドロフラン又はその誘導体、 1, 3-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、メチ ルジグライムなどのエーテル類;アセトニトリル、ベン ゾニトリルなどのニトリル類;ジオキソラン又はその誘 導体:スルホラン又はその誘導体などが挙げられる。と れらは、単独で、又は2種以上混合して用いてもよい。 なお、これらに限定されるものではない。また、その配 合割合及び配合方法は任意である。

【0020】また、上記イオン伝導性高分子化合物に、 エチレンオキシド重合体及びエチレンオキシドープロピ レンオキシド重合体の少なくとも一方を含有させてもよ い。これによれば、イオン伝導性髙分子化合物の成膜性 や機械的強度が著しく向上する。なお、これらの重合体 は、できるだけ高分子量であることが望ましく、平均分 子量20000以上、更には100000以上であるこ とが望ましい。分子量が小さいと、機械的強度を向上さ せる効果が殆んど現れない。また、エチレンオキシドー プロピレンオキシド重合体としては、エチレンオキシド 成比 (モル比) が、0 < (PO/EO) ≦5の範囲であ ることが好ましいが、特に限定されるものではない。エ チレンオキシド重合体として、例えば、主鎖直鎖型ポリ エチレンオキシドが挙げられる。

【0021】上記イオン伝導性髙分子化合物を用いて電 池のセパレータを形成する場合には、次の方法を採用で きる。即ち、①上記イオン伝導性高分子化合物を単独で シート状に形成し、これを正極と負極の間に配置する、 ②正極又は負極に、上記イオン伝導性高分子化合物の構 成材料である高分子化合物を含有した溶液を、塗布し、 重合させることにより硬化させて複合化する。

【0022】また、上記イオン伝導性高分子化合物を電 池の電極の構成材料として用いる場合には、上記イオン 伝導性高分子化合物の構成材料である高分子化合物を活 物質などともに混合し、重合させることにより硬化させ る。

【0023】上記イオン伝導性高分子化合物の構成材料 である高分子化合物を含有した溶液を塗布する方法とし ては、例えば、アプリケータロールなどのロールコーテ ィング、スクリーンコーティング、ドクタープレード

法、スピンコーティング、バーコーダーなどの手段を用 いて均一な厚みに塗布する方法を用いることが望ましい が、これらに限定されるものではない。なお、これらの 手段を用いれば、上記イオン伝導性高分子化合物を、正 極や負極の表面上に、任意の厚み及び任意の形状に配置 することが可能となる。

【0024】また、上記イオン伝導性髙分子化合物の構 成材料である髙分子化合物を重合させる方法としては、 熱処理又は電離性放射線照射処理が挙げられる。電離性 放射線としては、γ線、X線、電子線、中性子線などが 挙げられる。上記構成材料である高分子化合物は、重合 されて、架橋ネットワーク構造を有する上記イオン伝導 性髙分子化合物を形成するが、この過程において、電離 性放射線を照射する方法は非常に効率的に作用する。即 ち、電離性放射線の照射量を制御することにより、電離 性放射線のエネルギー効率だけでなく、例えば、上記ィ オン伝導性高分子化合物の架橋度も、容易にコントロー ルすることができ、従って、電気化学的に最適な電極や 電解質を得ることが可能となる。しかも、電離性放射線 20 を照射する方法によれば、偏りのない理想的な架橋ネッ トワーク構造が実現できるため、機械的特性及びイオン 伝導性に優れたイオン伝導性高分子化合物の作製が可能 となる。

【0025】上記イオン伝導性高分子化合物を電池の構 成材料として用いる場合において、正極活物質として は、以下の物質が挙げられる。即ち、CuO、Cu 、O、Ag,O、CuS、CuSO,などのⅠ族金属化合 物、TiSz、SiOz、SnOなどのIV族金属化合物、 V_2O_5 , V_6O_{12} , VO_x , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , Sb_2 単位(EO)及びプロピレンオキシド単位(PO)の組 30 O,などのV族金属化合物、CrO,、Cr,O,、MoS 」、WO」、SeO」などのVI族金属化合物、MnO」、M n,O,などのVII族金属化合物、Fe,O,、FeO、F e,O, Ni,O, NiO, CoS, CoO&EOVII T族金属化合物、一般式Li,MX,、Li,MN,X 、(M、NはIからVIII族の金属、Xは酸素、硫黄など のカルコゲン化合物を示す) などで表される、例えば、 リチウムーコバルト系複合酸化物、リチウムーマンガン 系複合酸化物などの金属化合物、更に、ポリピロール、 ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、 40 ポリアセン系材料などの導電性高分子化合物、擬グラフ ァイト構造炭素質材料などである。なお、これらに限定 されるものではない。

> 【0026】また、負極活物質としては、リチウムーア ルミニウム、リチウムー鉛、リチウムースズ、リチウム -アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、ウッド合 金などのリチウム金属含有合金、リチウム金属、炭素質 材料などが挙げられる。これらは、2種以上を併用して もよい。なお、炭素質材料としては、例えば、X線回折 などによる分析結果が表1に示されるもの、異方性のピ 50 ッチを2000℃以上の温度で焼成した炭素粉末(平均

粒子経15μm以下)、炭素繊維などが好ましい。 [0027]

* 【表 1 】

格子面間隔 (d 0 0 2)	3. 35~3. 40Å		
a軸方向の結晶子の大きさ	La 200A以上		
c軸方向の結晶子の大きさ	Lc 200A以上		
真密度	2. 00~2. 25g/cm ³		

【0028】また、電池の電極は、上記活物質を結着剤 で結合してシート状又はペレット状としたものが、一般 的に用いられるが、との場合、必要に応じて、グラファ イト、カーボンブラック、アセチレンブラックなどのカ ーボン(このカーボンは、負極活物質として用いるカー ボンとは全く異なる特性を有するものである)や、金属 粉末、導電性金属酸化物などの導電材料を混合して、電 子伝導の向上を図ってもよい。また、複合正極、複合負 極を製造する場合に、均一な混合分散系を得るために、 数種の分散剤と分散媒を加えてもよく、更に増粘剤、増 量剤、粘着補助剤などを添加してもよい。

【0029】また、上記イオン伝導性髙分子化合物を用 いて電気二重層コンデンサを構成する場合において、そ の電極材料としては、電解コンデンサにおける酸化膜誘 電体の容量が関与しないような電極材料、例えば比表面 積が大きく且つ電気化学的に不活性である活性炭又は炭 素繊維などのカーボン材料が挙げられるが、上記イオン 伝導性高分子化合物をそのカーボン材料のバインダーと して用いることが好ましい。なお、イオン伝導性高分子 30 化合物以外の物質(例えばポリテトラフルオロエチレン など)を用いる方法もあるが、この場合において、上記 イオン伝導性高分子化合物を併用してもよい。

※【作用】本発明のイオン伝導性高分子化合物は、架橋ネ ットワーク構造のアモルファス化が促進されたものとな る。従って、①柔軟性や機械的強度、即ち機械的特性は 向上する。このため、薄膜化しても、更には薄膜の大面 積化を図っても、微短絡は生じない。また、多様な形状 がとれることとなり、電極面に配置する場合には、密着 性が向上する。②結晶化温度が低くなり、イオンの動き が容易になり、室温以下の温度範囲におけるイオン伝導 度が向上する。即ち、イオン伝導性が向上する。

[0031]

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明するが、 本発明はこれらに限定されるものではない。

【0032】(実施例1)式(IV)、式(V)、及び式 (VI) の各高分子化合物を4:4:2の重量比率で混合 してなる高分子混合物30重量部に、LiCIO、6重 量部及びプロピレンカーボネート64重量部を混合し (混合物A₁)、混合物A₁を、ガラス板上にキャスト し、不活性ガス雰囲気中にて10Mradの電子線を照 射して硬化させた。これにより、膜厚100μmのイオ ン伝導性髙分子化合物からなる薄膜が得られた。

[0033] 【化7】

[0030]

[0030]

$$CH_{3} \leftarrow CH_{2} CH_{2} O \xrightarrow{9} C - CH = CH_{2} \cdots (IV)$$

$$LH_{3} \leftarrow CH_{2} CH_{2} O \xrightarrow{9} C - CH = CH_{2} \cdots (IV)$$

$$LH_{3} \leftarrow CH_{2} CH_{2} O \xrightarrow{9} C - CH = CH_{2} \cdots (IV)$$

$$CH_{2} = CH - C \leftarrow CH_{2} CH_{2} O \xrightarrow{100} \sim 110 C - CH = CH_{2} \cdots (V)$$

[0035] [(k9)

··· (VI)

【0036】(実施例2)実施例1と同じ混合物A₁を 得、混合物A、100重量部とポリエチレンオキシド (平均分子量:150000) 0.2 重量部とを混合 し、この混合物を、実施例1と同様にして硬化させた。 これにより、膜厚100μmのイオン伝導性高分子化合 物からなる薄膜が得られた。

【0037】(比較例1)式(IV)と式(VII)の各高分 20

子化合物を6:4の重量比率で混合してなる髙分子混合*

*物30重量部に、LiClO、6重量部及びプロピレン カーボネート64重量部を混合し、この混合物を、実施 例1と同様にして硬化させた。これにより、膜厚100 μmのイオン伝導性高分子化合物からなる薄膜が得られ

[0038] 【化10】

$$cH_2 = cH - c - cH_2 cH_2 cH_2 o \rightarrow \frac{0}{80 \sim 85} c - cH = cH_2$$
... (VII)

【0039】実施例1、2及び比較例1で得られたイオ ン伝導性高分子化合物からなる薄膜について、下記の試 験方法により、イオン伝導度及び引っ張り強度を測定し た。その結果を表2に示す。

【0040】「イオン伝導度測定方法」イオン伝導性高 分子化合物からなる薄膜を13mmφに打ち抜いて試験 片を形成し、Pt電極を用いた導電率測定セルを用い て、試験片の電極間における交流インビーダンスを測定 し、複素インピーダンス解析を行なってイオン伝導度を 求めた。なお、測定装置としては、ソラトーン(Solato m) 社製の、1286 エレクトロケミカル インターフェ※

- ※ 一ス(ELECTROCHEMICAL INTER-FACE)、1255 エッチエ フ フリークエンシー レスポンス アナライザー (HF FREQUENCY RESPONSE ANALYZER) を用いた。
- 30 【0041】[引っ張り強度測定方法]イオン伝導性高 分子化合物からなる薄膜を幅4.0mm、厚さ100μ mの形状に切り抜いて試験片を形成し、島津製作所製の オートグラフDCS-2000を用いて引っ張り強度を 測定した。

[0042] 【表2】

	イオ	引っ張り強度		
	25℃	೦೮	-20℃	(kg/cm ²)
実施例1	1. 7×10 ⁻³	7. 0×10^{-4}	2.2×10^{-4}	1. 8
実施例2	1. 8×10 ⁻³	6. 9×10 ⁻⁴	2. 1×10^{-4}	1. 9
比較例1	1. 2×10 ⁻³	5. 9×10 ⁻⁴	1. 2×10 ⁻⁴	0.8

【0043】表2からわかるように、実施例1、2のイ オン伝導性高分子化合物からなる薄膜は、比較例1のも のに比して、イオン伝導度及び引っ張り強度が共に優れ ている。特に、低温におけるイオン伝導度が優れてい る。また、実施例2のものは、ポリエチレンオキシドを 50 曲げ試験及び180°折り曲げ試験を実施して、柔軟性

含有しているので、実施例1のものよりも、僅かではあ るが、引っ張り強度が優れている。

【0044】また、実施例1、2及び比較例1のイオン 伝導性髙分子化合物からなる薄膜について、90°折り

特開平6-220147

14

13

につき検討した。実施例1、2のものでは、いずれの試験においても割れを生じなかったが、比較例1のものでは、いずれの試験においても割れを生じた。

【0045】更に、比較例1のイオン伝導性高分子化合物からなる薄膜では、イオン伝導度を測定する際に破損しやすく、また、引っ張り強度を測定するための均一な薄膜が得られにくい、などの問題が生じた。そのため、測定サンプル80セル中、12セルにおいて薄膜の破

損、短絡が生じた。 【0046】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、イオン 伝導性及び機械的特性が共に優れているイオン伝導性高 分子化合物を提供することができる。従って、例えば、電池のセパレータとして用いる場合において、薄膜化しても微短絡が生じるのを防止でき、更には薄膜の大面積 化を図っても微短絡が生じるのを防止できる。